

PUBLICATION NUMBER : 59164639  
PUBLICATION DATE : 17-09-84

APPLICATION DATE : 08-03-83  
APPLICATION NUMBER : 58036733

APPLICANT : NIPPON MINING CO LTD;

INVENTOR : HOSAKA KOJI;

INT.CL. : C01G 28/02 C02F 1/62 // C01G 49/00

TITLE : SEPARATION OF ARSENIC

ABSTRACT : PURPOSE: To remove As effectively and simply in the form of iron arsenate from an acidic solution contg. As and heavy metals such as Cu by adding an oxidizing agent and ferrous salt to the solution and oxidizing the ferrous salt while controlling the pH using air or the like.

CONSTITUTION: An oxidizing agent such as  $H_2O_2$  is added to an acidic solution contg. As and heavy metals such as Cu, Cd, Zn, etc. produced after separating Pb from the flue cinder generated in a refining stage of Cu using  $H_2SO_4$  to transform  $As^{3+}$  to  $As^{5+}$  which is more easily precipitated. A ferrous salt contg.  $\leq$  ca. 10pts.wt. Fe per 1pt.wt. As is then added to the solution and  $Fe^{2+}$  is transformed to  $Fe^{3+}$  by oxidizing with air,  $O_2$ , an oxidizing agent, or a combination thereof while adjusting the pH of the solution to 1.5~3.0, pref. 2.0~2.6 to precipitate As in the form of iron arsenate. By this process, As is effectively separated from an acidic solution contg. heavy metals such as Cu in the form of iron arsenate contg.  $\geq$  ca. 10% As.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-164639

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 G 28/02  
C 02 F 1/62  
// C 01 G 49/00

識別記号

厅内整理番号  
7202-4G  
6923-4D  
7202-4G

⑬公開 昭和59年(1984)9月17日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑭ひ素の分離法

⑯特 願 昭58-36733

⑯出 願 昭58(1983)3月8日

⑯発明者 富田昌利

東京都港区虎ノ門二丁目10番1  
号日本鉱業株式会社内

⑯発明者 東勝

大分県北部郡佐賀関町大字関  
3の3382番地日本鉱業株式会社  
佐賀関製錬所内

⑯発明者 益田雄策

大分県北部郡佐賀関町大字関  
3の3382番地日本鉱業株式会社

佐賀関製錬所内

⑯発明者 大戸修一

大分県北部郡佐賀関町大字関  
3の3382番地日本鉱業株式会社  
佐賀関製錬所内

⑯発明者 玉野井英雄

戸田市新曾南3丁目17番35号  
日本鉱業株式会社中央研究所内

⑯出願人 日本鉱業株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1  
号

⑯代理人 弁理士 並川啓志

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

ひ素の分離法

## 2. 特許請求の範囲

銅、カドミウム、亜鉛等の重金属とひ素を含む酸性溶液に酸化剤を添加して、該溶液中の3価のひ素を5価のひ素に酸化したのち、第1鉄塩を添加し、さらに溶液のpHを1.5~3.0に保持しつつ、空気、酸素または酸化剤あるいは以上のうち二者以上の併用によつて第1鉄を酸化する事により、ひ素をひ素品位の高いひ酸鉄として、前記重金属を含有する溶液から沈殿分離することを特徴とするひ素の分離法。

## 3. 発明の詳細を説明

本発明はひ素を含む酸性溶液から、ひ素を分離除去する方法に関する。

銅製錬工程において発生する煙灰には、原料の主成分である銅のほかにひ素、カドミウム、亜鉛、鉛等の揮発成分が含まれている。この煙

灰から銅等の有価物を回収し、ひ素等の不純物を分離するために、一般に硫酸による浸出が行われる。煙灰の硫酸浸出により、鉛は硫酸鉛となり硫酸溶液では不溶性のため、残さとして分離され鉛原料となる。一方、銅、ひ素、カドミウム、亜鉛等は硫酸により浸出されて溶液に入る。本発明はこの溶液からひ素を効率よく分離除去する方法に関するものである。

従来、銅、ひ素、カドミウム、亜鉛等を含む溶液からのひ素の回収方法としては、硫化水素、鉄粉および炭酸カルシウム等の中和剤により有価物である銅を硫化銅あるいは沈殿銅として、先ず分離回収する。次いで銅のなくなつた該溶液にさらに中和剤を添加してpHを4以上とし、該溶液中に鉄が少ない場合には鉄塩を添加したのち、該溶液のpHを4以上に保持しながら空気酸化を行い、ひ素をひ酸鉄として分離除去する方法がよく用いられる。しかしながらこれらの公知の方法では、ひ素の分離のまえに銅の除去工程が必要であり工程が多くなる欠点を持つばかりでな

く、ひ素の沈殿分離がpH=4以上で行われるため沈殿生成物が多くなり、ひ酸鉄のひ素品位も10%以下と低く、発生した大量のひ酸鉄のその後の処分も厄介となる欠点を有している。さらに該液がカドミウムを含有している場合には、pHが4以上ではひ酸鉄中へのカドミウムの沈殿を招く欠点を有する。このように、ひ素と他の重金属を含有する溶液からひ素の分離を行うさいにpHが4以上で沈殿を起こさせると、ひ素を完全に液より分離できるものの、該液中に銅があれば事前にこれの分離が必要であり、また該液中にカドミウムが存在すれば、ひ素と共にカドミウムも沈殿してくる欠点がある。さらにはひ素の沈殿分離時のpHが4以上と高いためにひ素沈殿物量が多くなるという欠点もある。このため、斯界の技術者はpHが4より低い酸性領域で銅等の重金属を含む溶液からのひ素の沈殿分離技術をいろいろと研究している。その一方法として特公昭56-6356によれば、pHが2.0～3.2でひ素を沈殿分離させるために、ひ素と重

-3-

プロセスの開発に成功した。以下にその方法を説明する。

銅、カドミウム、亜鉛等の重金属とひ素を含む酸性溶液では、ひ素は3価あるいは5価の形で溶解している。3価のひ素は沈殿分離が難いため、先ず酸化剤を該液に添加して、3価のひ素を5価に酸化する。この時に用いる酸化剤は過マンガン酸カリウム、過酸化水素、塩素等があり、添加量は3価のひ素の化学的必要量の2倍量あれば十分である。ひ素の酸化が完了したのち該液のpHを1.5～3.0に調節し、これに第1鉄塩を添加し、該液のpHを1.5～3.0、望ましくは2.0～2.6に保持しながら空気または工業用酸素あるいは前記に例示したような酸化剤にて酸化を行い、第1鉄を第2鉄に酸化させ、ひ素をひ酸鉄として沈殿分離させる。この方法により、ひ素は銅等の他の重金属と効率よく分離されるばかりか、反応がpHが2.0～2.6の酸性領域で行われるため、ひ素含有率が10%以上のひ酸鉄が得られる。上記の反応処理中の溶

金属を含む硫酸酸性溶液に硫酸第1鉄を添加した後酸素加圧下あるいは空気加圧下の高圧容器内で加温する処理法を開示している。この方法によれば、ひ素の沈殿分離をpHが2.0から3.2の範囲で行うため、ひ素と他の重金属との分離が良いと述べている。しかしながら実施例に見られるように、工業用酸素で1.5 MPa/dm<sup>3</sup>に加圧した容器内で130℃の高温で処理するため、設備的にも高価なものとなる欠点がある。また高圧容器内で酸性溶液を取扱うという操作上の欠点もある。さらには、ひ素を沈殿させた後のろ液中にまだひ素が0.14～0.39%残存し、ひ素の沈殿分離が完全でない欠点も示されている。このように、pHが3以下の酸性領域でひ素を他の重金属と効率よく沈殿分離させる事はきわめて難しいとされているが、発明者らは、かかる欠点を取り除き、工程も簡素化すると共に、ひ素品位が10%以上のひ酸鉄として、ひ素を他の重金属を含む酸性溶液から効率よく分離する方法について種々研究を行つたところ、次の

-4-

液の温度は常温でも大気圧における沸点以下の加温状態でも良い。

以下に本発明の実施例を示す。

#### 実施例

下記第1表の成分を含有するpHが1.7の硫酸酸性溶液1リットルに3.6%の過マンガン酸カリウムを添加し混合かくはんする。この酸化は短時間で完了するため、かくはん時間は数分でよい。

第1表 ひ素含有溶液

元素	Cu	As	Cd	Zn	Fe
含有濃度(%)	25.2	2.3	1.1	16.5	0.5

次いでこの溶液に少量(3.4%)の炭酸カルシウムを添加して該溶液のpHを2.0～2.6に調節し、さらに硫酸第1鉄を2.5%添加したのち(炭酸カルシウムと硫酸第1鉄の添加はどちらが先でもよい)、該液のpHを2.0～2.6に保持しながら空気酸化を行い、第1鉄を第2鉄に酸

-5-

-230-

-6-

化し、ひ素をひ酸鉄として沈殿分離し、ろ過分別を行う。ろ別されたひ酸鉄およびろ液の成分を第2表に示す。

第2表 ひ酸鉄とろ液

元 素	Cu	As	Cd	Zn	Fe
ひ酸鉄(%)	1.4	16.9	<0.1	0.1	11.8
ろ液(%)	25.0	<0.1	1.1	16.5	3.8

第1表の溶液に酸化剤を添加することによつて3価のひ素を5価に酸化することをせずに従来法のように第1鉄塩の空気酸化だけでひ素の除去を行うと、pHが1.5～3.0の範囲では、ひ素の沈殿が不十分で、ひ酸鉄除去後のろ液中のひ素含有量は、例えばpHが2.5の場合には、0.7%残存し、ひ素除去の目的が達成されない。一方ひ素を完全に除去するためには、該液のpHを従来法のように、例えば4.1に高めて空気酸化を行うとろ液中のひ素は0.1%以下となつてひ素除去の目的は達成されるかわりに、ひ酸

鉄中の銅含有量が5.2%，カドミウム含有量が0.2%と高くなり、銅、カドミウムとひ素の分離が悪くなつてくる。

以上の結果からわかるように、本発明の方法によつて液のpHが1.5～3.0の範囲で、ひ素を効率よく、銅、カドミウム等の重金属と分離する事ができる。またこの方法では沈殿のために用いる鉄量も、ひ素1部に対しても10部以下(実施例では約2.2部)ときわめて少ないため、ひ酸鉄廃物量を少なくできる利点もあり、さらには設備的にも簡単なかくはん機を有する容器のみときわめて簡便である。

特許出願人 日本鉱業株式会社  
代理人弁理士(7569)並川啓志

- 8 -

## 第1頁の続き

②発明者 保坂広司

戸田市新曾南3丁目17番35号  
日本鉱業株式会社中央研究所内